

Ti⁴⁺掺杂 PbZrO₃ 反铁电纳米粉的制备及其结构表征

姚海云¹, 胡艳华¹, 余占军¹, 王丽霞²

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 内蒙古第一机械制造集团富成锻造公司技术部, 内蒙古 包头 014000)

摘要: 选取 Ti⁴⁺对 PbZrO₃ 进行掺杂改性, 采用溶胶-凝胶技术制备了 PZ 及 PZT 干凝胶粉。XRD 结果表明, 单一钙钛矿型 PZ 的煅烧温度为 900 °C, 而单一钙钛矿型 PZT(95/5)的煅烧温度为 750 °C。SEM 观察发现, 经 900 °C 煅烧, PZ 已被烧结成陶瓷, 且晶界明显。而经 750 °C 煅烧, PZT(95/5)的粒径约为 150 nm。TEM 和 EDS 结果表明, 所制备的粉体为单一钙钛矿型的 PZT (95/5) 反铁电纳米粉。DSC-TGA 结果表明, 由于 Ti⁴⁺的添加, 形成大量 Ti⁴⁺羟基类物质。Ti⁴⁺羟基类物质的分解, 放出了大量的热, 促进了 PZT (95/5) 的结晶。

关键词: 锆酸铅; 锆钛酸铅; 钙钛矿相; 掺杂; 结构表征

中图分类号: TM282; TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1876-05

制备高功率密度、大容量电容器的关键是寻求一种同时具有能量存储密度、高储能效率及快速存放电行为的材料, 反铁电材料^[1-5]就是具备上述特点的相变储能材料^[6]。其在电场、温度及应力的作用下可以实现反铁电态(简称 AFE)与铁电态(简称 FE)之间的快速转变, 从而可以实现能量的存储与释放。因而被广泛应用于信息、导航、激光、生物、机械等高科技领域^[7]。目前已经发现的反铁电材料约有 40 多种, 其中最具有应用价值和研究热点的是具有钙钛矿结构的 PbZrO₃ (简称 PZ) 基^[8,9]反铁电材料。PZ 在室温下呈现反铁电特性, 但由于 PZ 在发生相变时需要强电场诱导, 所以研究者们常采用元素掺杂的形式对 PZ 进行改性, 以期得到性能更加优异的 PZ 基反铁电相变材料。

本研究通过 Ti⁴⁺对 PZ 进行掺杂, 采用溶胶-凝胶技术^[10]及后续的煅烧处理制备了 PbZrO₃ 及 Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ [简称 PZT(95/5)]反铁电纳米粉。根据 XRD 实验结果, 分析了 Ti⁴⁺的掺杂对单一钙钛矿型的 PZ 及 PZT(95/5)煅烧温度的影响。利用 SEM 观察了

PZ 及 PZT (95/5) 的微观形貌。采用 TEM 观察了 PZT (95/5) 纳米粉体的微观形貌、测试了粉体的粒径, 并进行选区电子衍射分析。根据热重实验结果, 探讨了 Ti⁴⁺的掺杂对 PZT(95/5)结晶机理的影响。

1 实验

选用醋酸铅、异丙醇钛和正丙醇锆为原料, 乙酸为溶剂, 乙二醇为螯合剂, 去离子水为稳定剂, 正丙醇为分散剂。采用溶胶-凝胶技术制备了 PZ 及 PZT 干凝胶粉。所用实验试剂(试剂的纯度为分析纯)见表 1。

实验时, 将(CH₂COO)₂Pb·3H₂O(过量 10%, 以弥补在煅烧过程中铅的挥发)和乙酸按配比量均匀混合, 加热至 110 °C 并搅拌 0.5 h, 然后冷却至室温, 获得前驱体 A。将 Zr(OC₃H₇)₄ (制备 PZT 时需要将 Ti{OCH(CH₃)₂}₄ 同时加入)加入前驱体 A 中, 同时慢慢加入去离子水(水和锆离子的摩尔比为 4:1), 在室温下搅拌 120 min, 获得前驱体 B。向前驱体 B 中按比例加入一定量的乙二醇(每 10 g 乙酸铅需要 1 mL

表 1 试验试剂

Table 1 Reagent

Gel powder	(CH ₂ COO) ₂ Pb·3H ₂ O/Zr(OC ₃ H ₇) ₄ /Ti{OCH(CH ₃) ₂ } ₄	CH ₃ COOH (solvent)/mL	H ₂ O (stabilizer)/mL	CH ₂ OHCH ₂ OH (chelant)/mL
PZ	16.68 g/12.4 mL/0 mL	34	3	2
PZT	16.68 g/11.8 mL/0.7 mL	34	3	2

收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 内蒙古自然科学基金(2012SM0812)

作者简介: 姚海云, 女, 1990 年生, 硕士生, 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575752, E-mail: nayaoyaonv@163.com

乙二醇), 搅拌 0.5 h, 最后用正丙醇将溶液稀释至 0.4 mol/L。得到 PZ 或 PZT 溶胶。测量凝胶的 pH 值, 陈化 24 h, 得到湿凝胶。将湿凝胶加热至 120 °C, 干燥处理 24 h, 形成 PZ 及 PZT 干凝胶。将干凝胶研磨、过筛 (粒度小于 43 μm), 获得 PZ 及 PZT 干凝胶粉。

将过筛后的 PZ 及 PZT 干凝胶粉在不同温度下煅烧, 保温 2 h 后随炉冷却。采用 BRUKER D8 Advanced 型 X 射线衍射仪分析了产物的物相结构, 确定了具有单一钙钛矿结构的 PZ 及 PZT 干凝胶粉的煅烧温度。衍射仪的工作电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 在室温下采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda=0.104\ 056\ \text{nm}$) 辐射, 扫描速率为 5°/min。采用 FEI Quanta 200 扫描电子显微镜观察了 PZ 及 PZT 粉体的微观形貌。采用 JEM-2010 高分辨透射电子显微镜观察了 PZT (95/5) 纳米粉体的微观形貌, 并进行了选区电子衍射分析。采用能谱仪进行了微区的成分分析。采用 Diamond 差热-热重联用分析仪测定干凝胶粉的差热-热重曲线, 升温速率为 5 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 Ti^{4+} 的掺杂对 PZ 及 PZT 结晶温度的影响

将 PZ 及 PZT 干凝胶粉置于不同温度下煅烧。根据文献资料, 选定的煅烧温度范围为 400~900 °C, 保温时间为 2 h。煅烧后的 PZ 及 PZT 再经研磨、过筛, 然后进行 X 射线衍射实验, 实验结果如图 1 和图 2 所示。从图 1 可以看出, 经 400 °C 煅烧后, PZ 的 XRD 图谱上只出现了强度很弱的钙钛矿相的主峰, 同时出现了一些强度较强的杂质相的峰。杂质相产生的原因可归纳为两点: 一是在煅烧过程中, 一部分铅被包裹在无定型物中没有被释放出来, 导致铅的缺失, 在产生钙钛矿相 PZ 的过程中伴随产生了焦绿石相; 二是在实验原料反应的过程中, 铅被氧化, 产生了难去除的氧化铅。当煅烧温度为 500 °C 时, 由于氧化铅的大量存在, 促进了 PZ 相的结晶。所以, 钙钛矿相的主峰强度增加, 同时伴随着钙钛矿相的其他峰也出现。但 500 °C 的煅烧温度不足以使氧化铅发生改变, 所以杂质相的峰并没有明显变化。当煅烧温度升高到 600 °C 时, 钙钛矿相的所有峰和杂质相的所有峰的强度都在增加, 但钙钛矿相峰的强度增加较明显。继续升高煅烧温度至 700 °C 时, PZ 钙钛矿相峰的强度随着煅烧温度的升高持续增加, 杂质相峰的强度开始降低。随着温度的升高, 氧化铅和焦绿石相发生变化, 在发生变化的过程中伴随着大量有机物的分解, 产生了大量的热, 促进了 PZ 相的结晶, 致使 PZ 钙钛矿相的峰在强度增加的同时, 峰也变得更加尖锐。继续升高煅烧温度至 900 °C, 所有杂质

相的峰全部消除, 得到了单一的 PZ 钙钛矿相。

从图 2 所示的 PZT 的 XRD 图谱中可以看出, 当煅烧温度为 400 °C 时, 没有出现钙钛矿相的峰, 只出现了一小部分杂质相的峰。这部分杂质相仍然是焦绿石相和氧化铅相。当煅烧温度为 500 °C 时, 出现了钙钛矿相的主峰, 同时, 杂质相的峰高也在增加。随着煅烧温度的升高, PZT 钙钛矿相的峰在强度增加的同时, 峰也变得更加尖锐, 杂质相的峰高逐渐降低。直到煅烧温度升高至 750 °C 时, 杂质相的峰完全消失, 形成了单一的 PZT (95/5) 钙钛矿相。

对比图 1 和图 2 可以发现, 获得单一 PZ 钙钛矿相的煅烧温度为 900 °C。而随着 Ti^{4+} 的加入, 使得单一 PZT (95/5) 钙钛矿相的温度降低为 750 °C。这是由于 Ti^{4+} 的加入, 体系内有机物反应活跃, 低温时大量的有机物发生反应放出大量的热, 促进了 PZT (95/5) 的结晶。同时, Ti^{4+} 的加入, 改变了杂质相的快速转变, 导致杂质相在低温时消失。 Ti^{4+} 掺杂 PZ 后, 虽然获得单一钙钛矿相的温度降低了, 但是材料的属

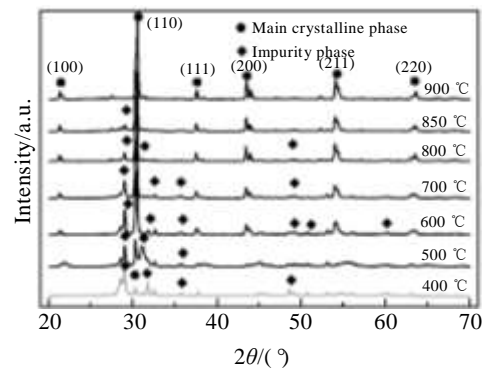


图 1 不同温度煅烧的 PZ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of PZ nanopowder calcined at different temperatures

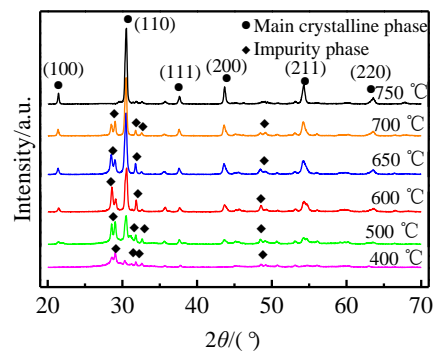


图 2 不同温度煅烧的 PZT(95/5)的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of PZT (95/5) nanopowder calcined at different temperatures

性并没有变化。即随着 Ti^{4+} 的加入, 所制备的粉为 PZT (95/5) 纳米粉, 仍为反铁电体。这一点可以从图 3 得以印证。在图 3 中, 选区电子衍射的实验结果证实, PZT(95/5) 粉体的结构为单一的钙钛矿相。能谱分析结果可以发现, 合成的纳米粉体只含有 Pb、Zr、Ti 和 O 元素, 且 Zr、Ti 的原子比为 95.4:4.6。据 PZT 二元相图知, 当 Ti^{4+} 的加入量小于等于 5% 时, 材料为反铁电材料。因此, 虽然采用 Ti^{4+} 对 PZ 进行了掺杂, 但合成的 PZT (95/5) 依然是反铁电材料。

2.2 Ti^{4+} 的掺杂对 PZ 及 PZT 晶粒形貌的影响

将不同温度煅烧后的 PZ 及 PZT 用乙醇溶液稀释, 超声搅拌 30 min。将超声分散后的溶液滴于硅胶纸上, 置于干燥皿中干燥。在扫描电镜下观察产物的显微形貌, 如图 4 和图 5 所示。

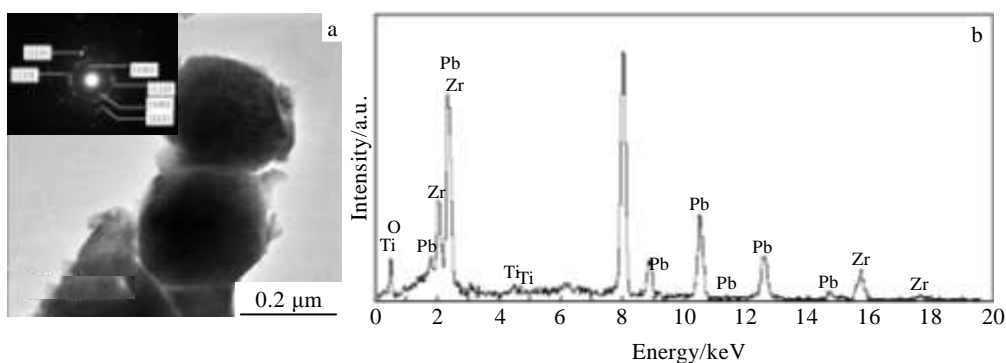


图 3 PZT(95/5) 纳米粉的 TEM 照片和 EDS 能谱

Fig.3 TEM image (a) and EDS spectra (b) of PZT (95/5) nanopowder

已烧结成陶瓷, 晶界明显。而在 5c 和图 5d 中, 随着煅烧温度的增加, PZT 粉体的颗粒尺寸越来越小。当煅烧温度为 750 $^{\circ}C$ 时, 单一钙钛矿相的 PZT (95/5) 的颗粒大小约为 150 nm。

2.3 热重-差热分析

图 6 和图 7 分别为 PZ 及 PZT 干凝胶粉的 DSC-TGA 曲线。由图 6 可知, 当加热温度为 220~550 $^{\circ}C$ 时, PZ 凝胶粉的质量大幅度减少, 质量共减少 28.6%。当温度高于 550 $^{\circ}C$ 后, PZ 凝胶粉的质量基本不再减少。DSC 曲线上有 5 个放热峰, 5 个峰所对应的温度分别为 124.7、273.6、425.9、476.6 和 585.7 $^{\circ}C$ 。124.7 $^{\circ}C$ 所对应的放热峰为有机物分解的放热峰, 在 TGA 曲线上, 当加热温度低于 220 $^{\circ}C$ 时, PZ 凝胶粉质量快速减少。273.6 $^{\circ}C$ 所对应的放热峰为氧化铅结晶的放热峰。在此温度区域, PZ 凝胶粉的质量大幅度减少。425.9 $^{\circ}C$ 的放热峰为 PZ 结晶放热峰, 其中有杂质峰和钙钛矿相峰。476.6 $^{\circ}C$ 处的峰为钙钛矿相 PZ 结晶放热峰, 此时放出大量的热。从 TGA 曲线可以看出, 在 435 $^{\circ}C$ 以

由图 4a、图 5a 可以看出, 当煅烧温度为 500 $^{\circ}C$ 时, 形成了明显结晶性良好 PZ 及 PZT 粉体颗粒, 粉体粒径尺寸大约为 400 nm。但 PZ 颗粒的团聚现象较 PZT 颗粒严重。当煅烧温度为 600 $^{\circ}C$ 时 (图 4b 和图 5b), 由于有机物的不断挥发和分解而放出大量的热, 促进了 PZ 及 PZT 的结晶。随着三维结构的孔径逐渐缩小, PZ 及 PZT 颗粒粒径也在逐渐变小。从图 4b、图 5b 中可以看出, 晶粒尺寸大约在 300 nm, 且 PZ 颗粒团聚的现象更加严重。

随着煅烧温度的升高, PZ 颗粒尺寸越来越小, 同时颗粒团聚越来越严重。当煅烧温度为 800 $^{\circ}C$ (图 4c) 时, PZ 已部分被烧结成陶瓷, 部分颗粒之间已经出现晶界。当煅烧温度为 900 $^{\circ}C$ 时, 此时获得了单一的 PZ 钙钛矿相 (图 1)。但在图 4d 中, 当煅烧温度为 900 $^{\circ}C$, PZ 颗粒

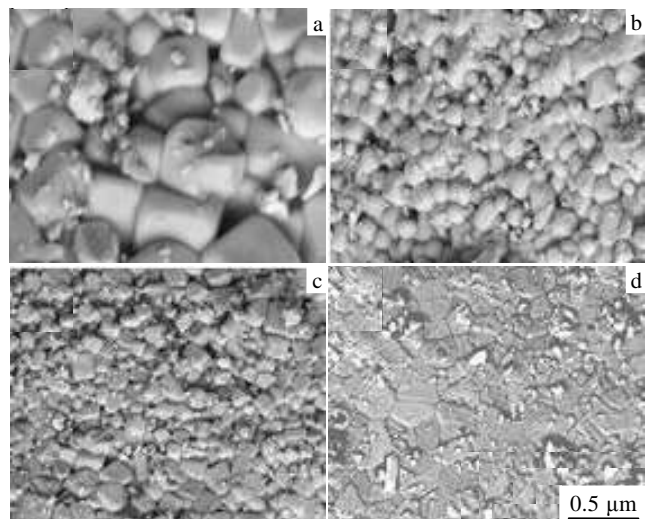


图 4 不同温度煅烧后 PZ 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of PZ nanopowder calcined at different temperatures: (a) 500 $^{\circ}C$, (b) 600 $^{\circ}C$, (c) 800 $^{\circ}C$, and (d) 900 $^{\circ}C$

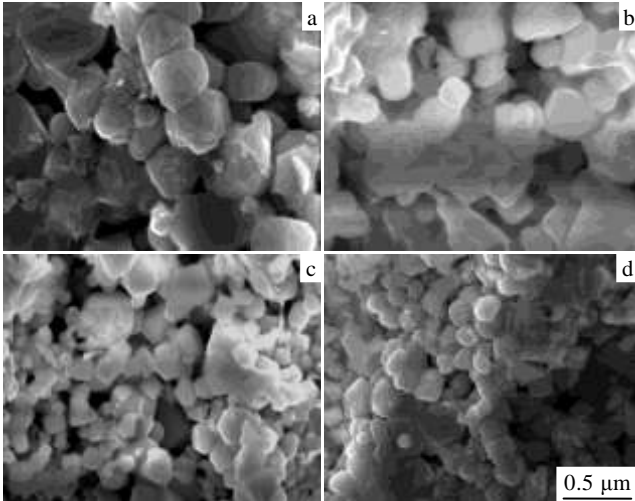


图 5 不同温度煅烧后 PZ 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of PZT (95/5) nanopowder calcined at different temperatures: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 750 °C

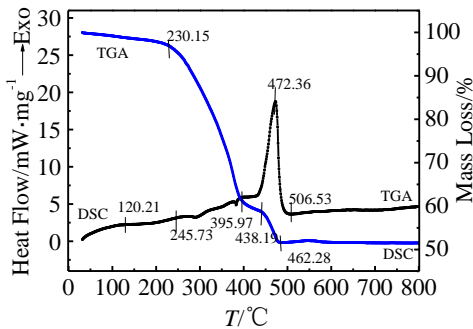


图 6 PZ 凝胶粉的 DSC-TGA 曲线

Fig.6 DSC-TGA curves of PZ gel-powder

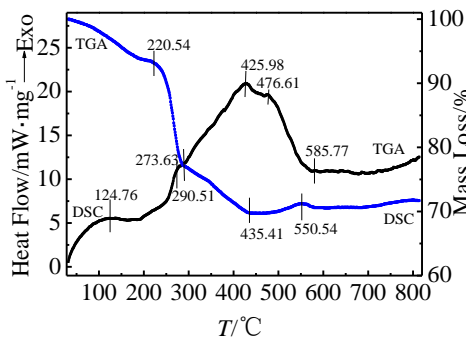


图 7 PZT(95/5)凝胶粉的 DSC-TGA 曲线

Fig.7 DSC-TGA curves of PZT(95/5) gel-powder

前, PZ 凝胶粉的质量一直在大幅度减少。这一实验结果与图 1 的结果较吻合, 样品在 500 °C 就形成了 PZ

钙钛矿相的主峰。585.7 °C 处小的放热峰是由于残余有机物的分解和铅的挥发所放的热, 由于量少, TGA 曲线上没有明显的质量变化。由图 7 可以看出, PZT 凝胶粉质量的大幅度减少是从 230 °C 开始, 462 °C 结束, 质量共减少 49.2%。与 PZ 的 TGA 曲线相比较, 凝胶粉质量骤减的温度区间相似, 但质量减少的幅度相差却很大。究其原因, 主要是 Ti^{4+} 的加入改变了化学反应和有机物的分解, 同时形成了 Ti^{4+} 羟基类物质。羟基类物质的分解, 放出了大量的热, 促进了 PZT 的结晶。这一点可以从图 2 所示的 PZT 的 XRD 图谱得以验证, PZT 凝胶粉在 750 °C 时煅烧时, 就获得单一的钙钛矿相的 PZT(95/5)反铁电纳米粉。

3 结 论

1) 选取 Ti^{4+} 对 PZ 进行掺杂, 采用溶胶-凝胶技术制备了 PZ 及 PZT 干凝胶粉。将 PZ 及 PZT 干凝胶粉置于 400~900 °C 煅烧, 获得单一钙钛矿相时, PZ 的煅烧温度为 900 °C, 而 PZT(95/5)的煅烧温度为 750 °C。 Ti^{4+} 的添加使得单一钙钛矿相的 Pb 基反铁电材料的合成温度降低。

2) 经 900 °C 煅烧后, PZ 已结晶成陶瓷, 晶界明显; 而经 750 °C 煅烧后, PZT (95/5) 的粒径约为 150 nm。得到的单一钙钛矿型 PZT 纳米粉仍为反铁电材料, 即 PZT (95/5)。

3) Ti^{4+} 的加入改变了有机物的分解, 使得 PZT(95/5)结晶比 PZ 结晶更容易。

参考文献 References

[1] Kittel C. *Physics Review*[J], 1951, 82(5): 729
 [2] Zhang H L, Chen X, Cao F *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(12): 4015
 [3] Xue Lihong(薛丽红), Li Qiang(李 强), Zhang Yiling(张一玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(2): 157
 [4] Wang Yao(王 瑶), Deng Yuan(邓 元). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(9): 51
 [5] Zhang D Q, Wang S J, Sun H S *et al. Sol-Gel Science Technology*[J], 2007, 41(2): 157
 [6] Xia Zhiguo(夏志国), Li Qiang(李 强). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2006, 35(4): 835
 [7] Chen M, Yao X, Zhang L. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2001, 21(9): 1159
 [8] Chen N, Bai G R, Auciello O *et al. Materials Research Society* [J], 1999, 541: 345
 [9] Yao Y, Zhai J, Chen H. *Journal of Applied Physics*[J], 2004,

95(11): 6341

Engineering A[J], 1995, 204(1-2): 59[10] Luo P, Ehtg N I, Chwartzaj S *et al. Materials Science &*

Preparation of PbZrO₃ Modified with Ti⁴⁺ Anti-ferroelectric Nano-powder and Its Structure Identification

Yao Haiyun¹, Hu Yanhua¹, Yu Zhanjun¹, Wang Lixia²

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Technology Department of Fucheng Forging Company, Inner Mongolia First Machinery Manufacturing, Baotou 014000, China)

Abstract: Ti⁴⁺ was selected to modify PbZrO₃, and PZ and PZT (95/5) dried gel powder were prepared by a sol-gel method. XRD results show that the calcination temperature of PZ with single perovskite structure is 900 °C, while that for PZT (95/5) with single perovskite structure is 750 °C. SEM results indicate that PZ is sintered into ceramic after calcination at 900 °C and the grain boundary is obvious. However, the particle size of PZT(95/5) is about 150 nm after calcination at 750 °C. TEM and EDS reveal that PZT (95/5) nano-powder with single perovskite structure is antiferroelectric. DSC-TGA results illustrate that a large number of Ti⁴⁺ hydroxyl substances is formed due to the addition of Ti⁴⁺. And with the decomposition of Ti⁴⁺ hydroxyl substances, a large amount of heat is released, which is conducive to the crystallization of PZT(95/5).

Key words: PbZrO₃; Pb(Zr,Ti)O₃; perovskite structure; modification; structure identification

Corresponding author: Hu Yanhua, Ph. D., Associate Professor, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: 1149024450@qq.com